

JP03/16092

PCT/JP03/16092

16.12.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

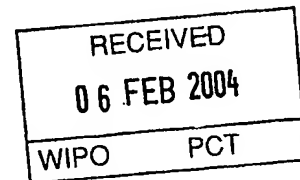
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-375781  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-375781]

出願人 日産自動車株式会社  
Applicant(s):

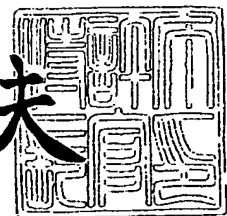


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3112532

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-01443

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/04

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 杉本 博美

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 柴田 格

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 山中 貢

【特許出願人】

    【識別番号】 000003997

    【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

    【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

    【識別番号】 100102141

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 的場 基憲

    【電話番号】 03-5840-7091

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 061067

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス透過性基体及びこれを用いた固体酸化物形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 上面及び／又は下面に開口を形成する複数の細孔を有する多孔質金属板に、微粒子を充填して成るガス透過性基体であって、

上記多孔質金属板の上面及び／又は下面がほぼ平滑であることを特徴とするガス透過性基体。

【請求項 2】 上記多孔質金属板の上面の 30%以上及び／又は下面の 30%以上を上記微粒子で被覆して成ることを特徴とする請求項 1 に記載のガス透過性基体。

【請求項 3】 上記微粒子が、セラミックス、又はセラミックスと金属の複合材から成ることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガス透過性基体。

【請求項 4】 上記微粒子が改質触媒及び電極材料を含んで成り、該細孔内で 2 層以上の積層構造を形成して成ることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載のガス透過性基体。

【請求項 5】 上記電極材料が、空気極層、燃料極層及び電極中間層から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の層を形成することを特徴とする請求項 4 に記載のガス透過性基体。

【請求項 6】 上記多孔質金属板が、金属焼結体、エッチング基板又はパンチング基板であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 つの項に記載のガス透過性基体。

【請求項 7】 上記多孔質金属板が集電体であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 つの項に記載のガス透過性基体。

【請求項 8】 上記多孔質金属板が、ステンレス鋼、インコネル、ニッケル、銀、白金及び銅から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属を含んで成ることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 つの項に記載のガス透過性基体。

【請求項 9】 上記多孔質金属板の厚さが 0.03～1mmであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 つの項に記載のガス透過性基体。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれか 1 の項に記載のガス透過性基体を

用いた固体酸化物形燃料電池であって、

上記ガス透過性基体の上面及び／又は下面に電池要素を積層して成る単セルをスタック化したことを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガス透過性基体及びこれを用いた固体酸化物形燃料電池に係り、更に詳細には、軽量且つ薄型であり、特に固体酸化物形燃料電池の基体に適するガス透過性基体及びこれを用いた固体酸化物形燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来から、固体酸化物形燃料電池（以下「SOFC」と省略する）、酸素センサー及び水素分離膜などの機能膜を使用するデバイスでは、ガス透過性を有する支持体が使用されている。

例えば、支持基板として用いられるセラミックス焼結体は、支持部材且つガス流路として機能する。しかし、ガス透過性と基板強度を確保する面からデバイスの軽薄化が困難であった。

【0003】

また、金網支持体上に金属焼結粉等を２層構造に被覆した金属フィルタが提案されている（例えば、特許文献１参照）。

【0004】

【特許文献１】

特開平 7-60035 号公報

【0005】

しかし、金網が金属焼結粉層から突出している（金属焼結粉層に埋没していない）ため、薄板化が困難であった。また、焼結粉体を機能性セラミックスとする場合でも、金属支持体との接触面積が大きくないため、機能を十分に発揮できないという問題点があった。

【0006】

更に、金網を圧下した基板に粉末を塗布して作製された金属フィルタが提案されており、各種油類、ガス類及び液体などのろ過に使用されている（例えば、特許文献2及び3参照）。このフィルタは、ろ過対象の大きさ（粒径など）に応じて細孔径を調整して用いられる。

## 【0007】

## 【特許文献2】

特許第3146837号公報

## 【0008】

## 【特許文献3】

特開平8-229320号公報

## 【0009】

しかし、金網を圧下して成るので、表面に突出する部分によりフラットな基板表面が得られず、この上に薄膜を形成することが困難であった。また、金網上部に粉末層を形成するため、フィルタ全体が厚くなるという問題点があった。

## 【0010】

また、多孔質金属基体上に燃料極層を形成したSOFCが提案されている。しかし、金属基体が燃料極層から突出し接触面積が小さくなるため、機能が十分に発揮されないという問題点があった。なお、かかるSOFCでは、改質に必要な触媒層が設置されておらず、炭化水素系燃料を用いる場合は考慮されていない。

## 【0011】

更に、電池要素（燃料極／電解質／空気極）を多孔質金属基体に溶射法にて製膜したSOFCが提案されている（例えば、非特許文献1）。

## 【0012】

## 【非特許文献1】

Plasma Sprayed Thin-Film SOFC for Reduced Operating Temperature, Fuel Cells Bulletin, pp597-600, 2000

## 【0013】

しかし、多孔金属基体の上面を緻密にして溶射成膜可能とするため、当該基体

をガス流路として利用できず、別途ガス流路が設けられている。従って、部品点数が増加し、集電体やガス流路を含むセル部分が厚くなり小型化が困難であった。

#### 【0014】

更にまた、水素分離機能を有する膜、箔又はシートをガス透過性基体（多孔質基体又は基板）に被覆して成る水素分離部品が提案されている。この水素分離部品は、基体の板厚方向に加圧した被分離ガスを通じて使用される。

この場合、水素分離部品のみとして用いるときは多孔質基体に電気伝導性は要求されないが、S O F C に用いるときは、基体に集電体機能を付与して電気伝導性とすることが要求される。また、S O F C ではガスの流通方向が多孔質基体の平面方向となるため、より高い通気性も必要となる。

#### 【0015】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、軽量、薄型でガス拡散性が高く、機能性材料との接触率及び密着性が大きいガス透過性基体及びこれを用いた固体酸化物形燃料電池を提供することにある。

#### 【0016】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、多孔質金属板の細孔に微粒子を充填するとともに表面を平滑化することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のガス透過性基体について詳細に説明する。なお、本明細書において、「％」は特記しない限り質量百分率を示す。また、説明の便宜上、多孔質金属板などの一方の面を「上面」、他の面を「下面」と記載するが、これらは等価な要素であり、相互に置換した構成も本発明の範囲に含まれることは言うまでもない。

#### 【0018】

上述の如く、本発明のガス透過性基体は、多孔質金属板に微粒子を充填して得られる。具体的には、この多孔質金属板は複数の細孔を有し、この細孔が多孔質金属板の上面及び／又は下面に開口を形成している。かかる細孔に微粒子を充填することで本ガス透過性基体となる。

このような構成とすることで、支持体及びガス流路の両機能が兼備され、軽量且つ薄型のガス透過性基体となる。また、本ガス透過性基体を用いたデバイスは、その全体を軽量小型に設計できる。なお、上記多孔質金属板が有する細孔は、1つの細孔が上下方向（厚み方向）に貫通していることが望ましいが、一方の面に開口を有し、金属板内部で他の細孔と連通することで上下方向に貫通していれば足りる。

#### 【0019】

本発明のガス透過性基体は、代表的には、微粒子のスラリーを、スクリーン印刷法、グリーンシート法及びディッピング法などで該多孔質金属板に塗布し、真空中、窒素（ $N_2$ ）やアルゴン（ $Ar$ ）などの不活性雰囲気中、又は水素（ $H_2$ ）などの還元性雰囲気中で焼成して得られる。なお、このとき造孔材等を適宜使用することができる。

#### 【0020】

また、上記微粒子は、上記多孔質金属板の上面の30%以上及び／又は下面の30%以上を被覆していることが好適である。言い換えれば、上記多孔質金属板の表面部分が微粒子中に埋没するような構成が好適である。

これより、多孔質金属基板の表面全体にガスを拡散させることができる。被覆面積が30%未満になると、微粒子層の層厚が薄くなって強度が低下したり、また当該金属板が集電体等の機能を有する場合にその機能が低下することがある。また、細孔に充填する微粒子と多孔質金属板の表面に被覆する微粒子は、同種 material でも良いし異種の材料でも良い。

#### 【0021】

更に、上記微粒子は、セラミックス、又はセラミックスと金属の複合材から成ることが、ガス透過性及び基板の耐久性の面から好適である。セラミックスとしては、例えば  $NiO$ 、 $CuO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、セリア固溶体、安定化ジ



ルコニア、ランタンコバルト系酸化物及びランタンマンガン系酸化物等が挙げられ、金属としては、例えばNi、Ni-B、Pt、Pt-Pb及びAgなどが挙げられる。セラミックスと金属の複合材は、両者を任意に混合したものを使用できる。また、上記微粒子は、粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であり、焼結粒子であることが望ましい。

#### 【0022】

更にまた、本ガス透過性基体をSOFCに用いるときは、上記微粒子として、改質触媒及び電極材料を含み、該細孔内で2層以上の積層構造を形成するように充填できる。これより、例えば、燃料ガスを改質触媒層に流通し好適なガス組成に改質してから燃料極層へ供給できる。また、多孔質金属板内部に改質触媒及び電極材料を配設するため、SOFCの薄板化が可能となる。

上記改質触媒としては、例えば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、コバルト(Co)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、イリジウム(Ir)、レニウム(Re)及び鉄(Fe)などの8族遷移金属や、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化マグネシウム(MgO)、酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ など)、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )及び酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )などの金属酸化物を使用できる。

#### 【0023】

また、上記電極材料は、空気極層、燃料極層又は電極中間層、及びこれらの層を任意に組合せて形成できる。これより、SOFCの薄板化・軽量化が可能となる。また、電気的な性能も向上し得る。

上記電極材料としては、ランタンコバルト系酸化物( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ など)やランタンマンガン系酸化物( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ など)等の空気極材料、ニッケルやニッケルサーメットや白金等の燃料極材料、SDC等の電極中間層材料などが例示できる。

#### 【0024】

一方、上記多孔質金属板の表面、即ち上面、下面のいずれか一方又は双方はほぼ平滑とする。この場合は、薄型の機能層などを良好な密着性で被覆できる。ま

た、細孔内の微粒子が、多孔質金属板の表面と開口とがフラットになるまで充填されなくても、当該表面に任意の薄膜層を形成できる。

かかる多孔質金属板としては、例えば、発泡金属等の金属焼結体、ケミカルエッチング基板、及びレーザーやEBでパンチングした基板などを使用できる。

なお、支持金属部材が薄く自立できない場合は、その外側に枠を設置することで開口部分を支えることができる。また、例えば図7に示すように、上記多孔質金属板の両面からエッチングを行うときは、微粒子の充填に適した形状が得られることがある。また、「ほぼ」とは、製造処理などによる不可避の各種誤差を考慮した表現であり、かかる不可避誤差を含む範囲であっても、本発明の所期の効果を奏する限り、本発明の範囲に属する。

#### 【0025】

また、上記多孔質金属板は、電気伝導性を有する材料を用いた集電体とすることができる。これより、SOFCの一部に用いるときは、微粒子を電極材料、多孔質金属板を集電体とすることができる。また、電極材料を集電体で支持することで薄板化でき、更に電極材料と集電体の接触面積が増大することで電氣的な性能を向上できる。

#### 【0026】

更に、上記多孔質金属板としては、ステンレス鋼、インコネル、ニッケル(Ni)、銀(Ag)、白金(Pt)又は銅(Cu)、及びこれら金属を任意に組合せて使用できる。

#### 【0027】

更にまた、上記多孔質金属板の厚さは、デバイスの軽量化・薄型化の面から0.03~1mmであることが好適である。0.03mm未満であると強度が小さく、1mmを超えると重く厚くなりガス透過性基体を薄板化できない。

#### 【0028】

次に、本発明の固体酸化物型燃料電池(SOFC)について詳細に説明する。

本発明のSOFCは、上述のガス透過性基体を用いて成る。具体的には、上記ガス透過性基体の上面及び／又は下面に電池要素を積層して成る単セルをスタック化して成る。これより、ガス透過性基体の表面が平滑であるため、基体上全体

に薄型且つ軽量の電池要素を形成でき、低温作動型の SOFC が得られる。また、電池要素の一部（電極材料）が基体内に充填されているので、接触面積が増大され、強度及びガス拡散性が良好な SOFC となる。

また、ガス透過性基板への電池要素の形成は、スパッタ法、蒸着法、エアロゾルデポジション法、イオンプレーティング法、イオンクラスタ法、レーザービームアブレーション法及びスプレー熱分解法などによって連続して形成できる。

なお、「電池要素」とは、燃料極、電解質及び空気極を含む積層体を示す。また、「スタック化」とは、単セルを厚み方向へ連結する場合に限られず、平面方向に連結する場合も含む。

#### 【0029】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0030】

##### （実施例 1）

図 1 に示すように、多孔質基体 a として、SUS304 より成り、厚さ 0.1 mm であるエッチングボードに、フォトエッチングにより  $\phi 0.1$  mm の細孔を設けた。次いで、この上から粉末層 b として、NiO-SDC（Sm 添加セリア）より成り、粒径 2  $\mu$  m である燃料極材料のペーストを、スクリーン印刷により厚さ 0.12 mm で塗布後、H<sub>2</sub> 還元雰囲気中 1050℃ にて焼成して、ガス透過性基体を得た。このガス透過性基体の断面拡大写真を図 7 に示す。

#### 【0031】

##### （実施例 2）

図 2 に示すように、多孔質基体 a として、Pt より成り、厚さ 1 mm、気孔率 98% である発泡金属を金属粉末の焼結より得た。次いで、この上に粉末層 b として、NiO-YSZ（Y 添加安定化ジルコニア）より成り、粒径 5  $\mu$  m である燃料極材料のペーストを、ティッピング法により厚さ 1.2 mm で塗布後、H<sub>2</sub> 還元雰囲気中 1050℃ にて焼成して、ガス透過性基体を得た。

#### 【0032】

## (実施例 3 : S O F C セル)

図 3 に示すように、多孔質基体 a として、Ni より成り、厚さ 0.2 mm であるパンチングボードをレーザー加工により  $\phi 0.2$  mm の細孔を設けた。次いで、この上に粉末層 b として、NiO-YSZ より成り、粒径  $2 \mu\text{m}$  である燃料極材料を、グリーンシート法により厚さ 0.15 mm で圧着貼付け後、 $\text{H}_2$  還元雰囲気中  $1050^\circ\text{C}$  にて焼成して、ガス透過性基体を得た。

更に、薄膜電池要素として、YSZ より成り、粒径  $0.03 \mu\text{m}$  である電解質材料をスクリーン印刷により厚さ  $30 \mu\text{m}$  で被覆し、この上に、SSC (Sm、Sr 添加コバルト酸化物) より成り、粒径  $5 \mu\text{m}$  である空気極材料をスクリーン印刷により厚さ  $10 \mu\text{m}$  で被覆し、S O F C セルを得た。

この S O F C セルにて、 $0.1 \text{ W} / \text{cm}^2$  の発電を確認した。

## 【0033】

## (実施例 4)

図 4 に示すように、多孔質基体 a として、SUS304 より成り、厚さ 0.1 mm であるエッチングボードに、フォトエッチングにより  $\phi 0.1$  mm の細孔を設けた。次いで、この上から粉末層 b として、Ni より成り、粒径  $10 \mu\text{m}$  である燃料極材料のペーストを、スクリーン印刷により厚さ 0.12 mm で塗布後、 $\text{H}_2$  還元雰囲気中  $1050^\circ\text{C}$  にて焼成して、ガス透過性基体を得た。

## 【0034】

## (実施例 5)

図 5 に示すように、多孔質基体 a として、SUS304 より成り、厚さ 0.1 mm であるエッチングボードに、フォトエッチングにより  $0.1$  mm の細孔径を設け、この上から Ni-SDC より成り、粒径  $2 \mu\text{m}$  である燃料極材料のペーストを、スクリーン印刷により厚さ  $60 \mu\text{m}$  で塗布し、更に Pt より成り、粒径  $3 \mu\text{m}$  である改質層材料のペーストを、スクリーン印刷により厚さ  $60 \mu\text{m}$  で塗布後、 $\text{H}_2$  還元雰囲気中  $1050^\circ\text{C}$  にて焼成して、ガス透過性基体を得た。

## 【0035】

## (比較例 1)

図 6 に示すように、多孔質基体 a として、SUS304 より成り、厚さ 0.2

5 mmであり、 $\phi 0.1$  mmである金属メッシュを、平畳織により得た。次いで、この上から粉末層 b として、Ni-SDCより成り、粒径  $2 \mu\text{m}$  である燃料極材料のペーストを、スクリーン印刷により厚さ 0.1 mm で塗布後、 $\text{H}_2$ 還元雰囲気中  $1050^\circ\text{C}$  にて焼成して、ガス透過性基体を得た。

#### 【0036】

実施例 1～5 では、基体と微粒子との密着性が良好であり、薄板化されたガス透過性基体を得られた。また、実施例 3 では、ガス透過性基体上に更に電池要素を配設した薄型の SOFC セルを容易に得ることができた。

一方、比較例 1 では、金属メッシュ上に粉末層を被覆したので厚くなり、また基体と粉末層との接触面積が少ないので密着性も低いと推察できる。

#### 【0037】

##### 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、多孔質金属板の細孔に微粒子を充填するとともに表面を平滑化することとしたため、軽量、薄型でガス拡散性が高く、機能性材料との接触率及び密着性が大きいガス透過性基体及びこれを用いた固体酸化物形燃料電池を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

実施例 1 で得られたガス透過性基体を示す断面概略図である。

##### 【図 2】

実施例 2 で得られたガス透過性基体を示す断面概略図である。

##### 【図 3】

実施例 3 で得られた SOFC セルを示す断面概略図である。

##### 【図 4】

実施例 4 で得られたガス透過性基体を示す断面概略図である。

##### 【図 5】

実施例 5 で得られたガス透過性基体を示す断面概略図である。

##### 【図 6】

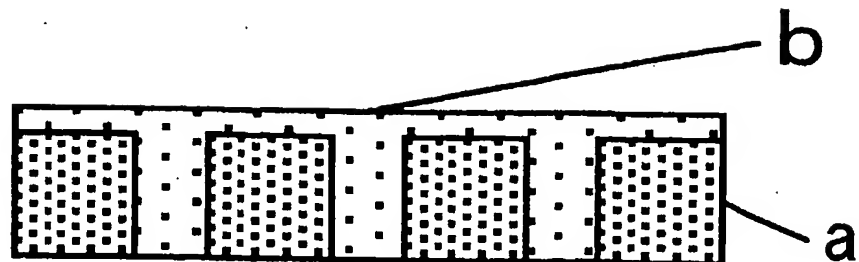
比較例 1 で得られたガス透過性基体を示す断面概略図である。

【図 7】

実施例 1 で得られたガス透過性基体の断面を示す電子顕微鏡写真である。

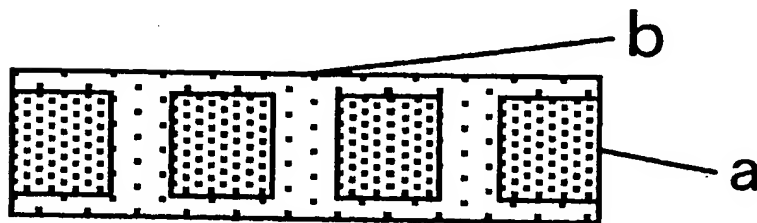
【書類名】 図面

【図1】



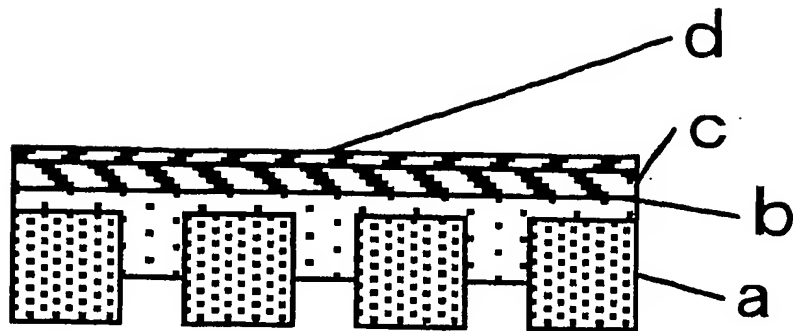
\*ガスが上部でも拡散  
\*薄板化可能

【図2】



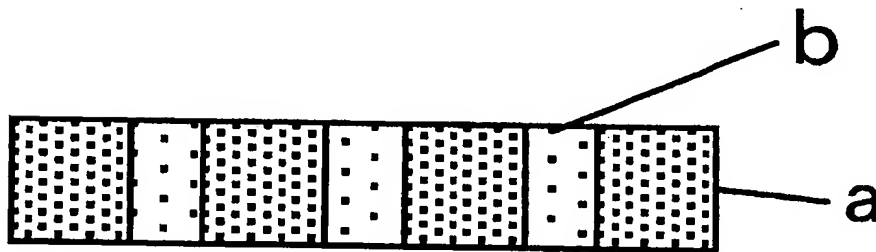
\*上下層からの応力バランスが良く  
基板の耐久性が高い

【図 3】



\*Gシート貼付けで工法が容易

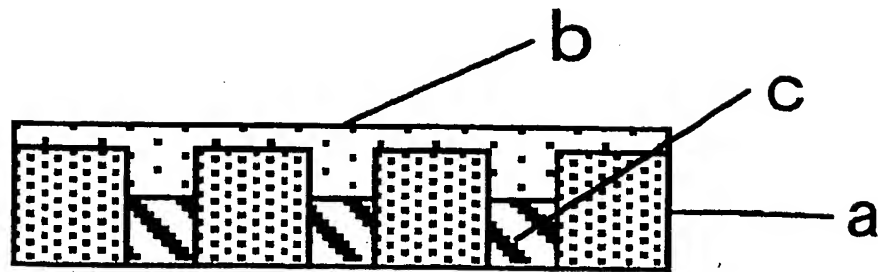
【図 4】



\*軽量化、薄板化が可能  
\*基材との密着良好

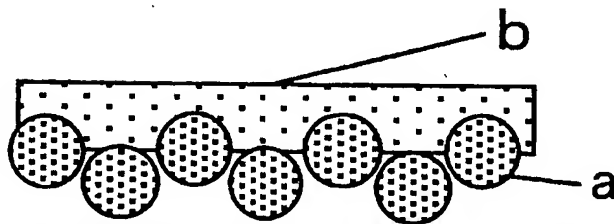


【図5】



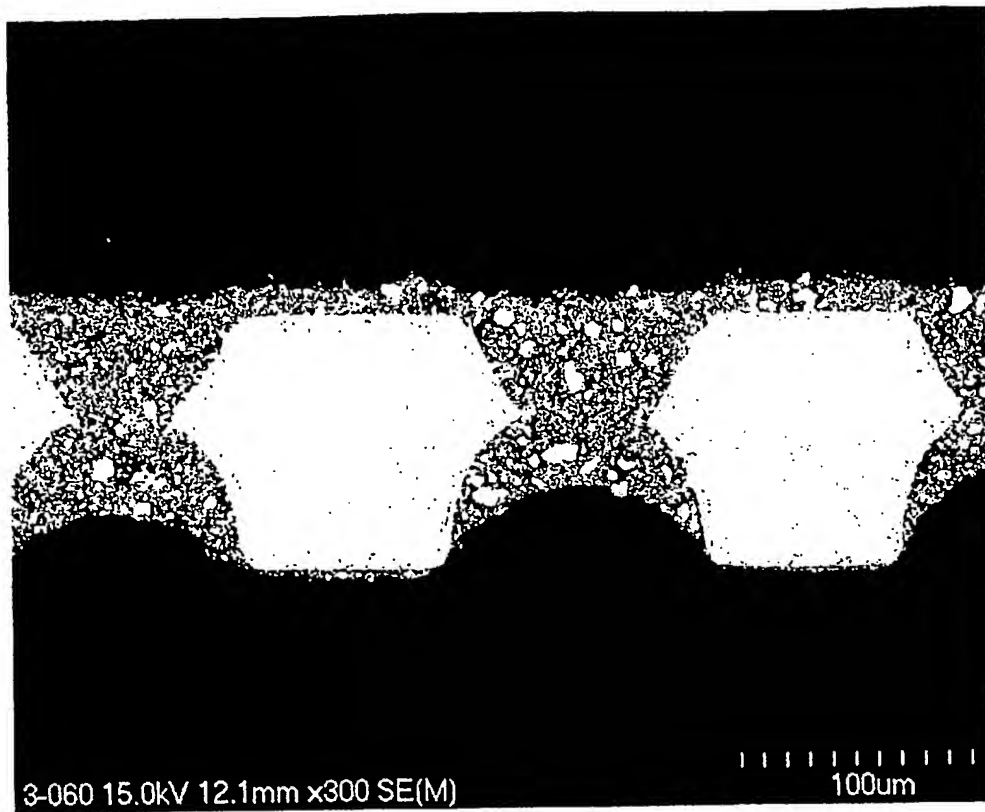
- \*燃料極/改質層2層構造
- \*改質層付で薄板化可能

【図6】



- \*積層するので上部層が厚くなる
- \*基体と粉末層の接触面積が少ない
- \*薄層にすると平滑面が得られない
- \*研磨すると金網部が凸状となる

【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軽量、薄型でガス拡散性が高く、機能性材料との接触率及び密着性が大きいガス透過性基体及びこれを用いた固体酸化物形燃料電池を提供すること。

【解決手段】 表面に開口を有する多孔質金属板に微粒子を充填して成り、多孔質金属板の表面がほぼ平滑なガス透過性基体である。多孔質金属板の上面の30%以上及び／又は下面の30%以上を微粒子で被覆して成る。

上記ガス透過性基体の上面及び／又は下面に電池要素を積層して成る単セルをスタック化した固体酸化物形燃料電池である。

【選択図】 図3

特願 2002-375781

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名

日産自動車株式会社